# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002820

International filing date: 22 February 2005 (22.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-052202

Filing date: 26 February 2004 (26.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

25.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2004年 2月26日

出 願 番 号 Application Number:

特願2004-052202

パリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 番号

JP2004-052202

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

出 願 人

新日本石油株式会社

Applicant(s):

特許庁長官 Commissioner,

Japan Patent Office

2005年 4月 7日





【書類名】 特許願
【整理番号】 04-0431
【提出日】 平成16年 2月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C01M125/02
C01M139/00
C01N 50:10
【発明者】 神奈川県横浜市中

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内 【氏名】 坂本 清美 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内 【氏名】 別府 幸治 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内 【氏名】 渋谷 宏之

【発明者】 【住所又は居所】 東京都港区西新橋一丁目3番12号 新日本石油株式会社内 【氏名】 木下 広嗣

【特許出願人】【識別番号】 000004444【氏名又は名称】 新日本石油株式会社【代理人】

100092657

【識別番号】 100088155 【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 芳樹 【選任した代理人】

> 【弁理士】 【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【手数料の表示】 【予納台帳番号】 014708 【納付金額】 21,000円 【提出物件の目録】

【識別番号】

【物件名】特許請求の範囲 1【物件名】明細書 1【物件名】要約書 1

# 【書類名】特許請求の範囲

# 【請求項1】

潤滑油基油と、増ちょう剤と、平均粒子径が500nm以下のカーボンブラックと、有機モリブデン化合物と、を含有することを特徴とする等速ジョイント用グリース組成物。

# 【請求項2】

硫黄系極圧剤、リン系極圧剤及び亜鉛系極圧剤から選ばれる少なくとも1種を更に含有することを特徴とする、請求項1に記載の等速ジョイント用グリース組成物。

# 【請求項3】

脂肪酸塩と炭酸塩との複合体であって前記脂肪酸が前記炭酸塩により過塩基性化された複合体、並びに有機酸塩から選ばれる少なくとも1種を更に含有することを特徴とする、請求項1又は2に記載の等速ジョイント用グリース組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】等速ジョイント用グリース組成物

# 【技術分野】

# [0001]

本発明は、等速ジョイント用グリース組成物に関する。

# 【背景技術】

等速ジョイントとは、自動車のミッションからタイヤへの駆動力伝達軸等の用途に使用 されるジョイントである。等速ジョイントの種類としては、バーフィールドジョイント、 ゼッパジョイント、アンダーカットフリージョイント等の固定型等速ジョイント及びダブ ルオフセットジョイント、トリポードジョイント、クロスグルーブジョイント等のスライ ド型等速ジョイント等がある。

等速ジョイントには耐フレーキング性、耐焼付き性、耐摩耗性、低摩擦性等の性能が求 められる。そこで、これらの性能を確保すべく、等速ジョイント用グリースとしては、潤 滑油基油とリチウム石けんやウレア系増ちょう剤からなる基グリースに、二硫化モリブデ ン、鉛化合物等の添加剤を配合したものが主に使用されている(例えば、特許文献1、2 を参照)。

【特許文献1】特開平04-304300号公報

【特許文献2】特開平06-57283号公報

# 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

近年、自動車の高性能化、小型・軽量化に伴い、等速ジョイントにかかる負荷は増大傾 向にある。しかし、上記従来のグリースの場合、耐フレーキング性、耐焼付き性、耐摩耗 性、低摩擦性等の点で必ずしも十分とはいえず、負荷が大きい等速ジョイントにおいて高 性能化及び長寿命化を達成するためには改善の余地がある。

また、上述のように、従来のグリースには添加剤として鉛化合物が使用されることがあ るが、人体や環境に対する安全性から、鉛化合物はできるだけ使用しないことが望ましい

本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、鉛化合物を使用せずとも、耐 フレーキング性、耐焼付き性及び耐摩耗性を高水準でバランスよく達成することができ、 且つそれらの特性を長期にわたって十分に維持することが可能な等速ジョイント用グリー ス組成物を提供することを目的とする。

# 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明の等速ジョイント用グリース組成物は、潤滑油基油 と、増ちょう剤と、平均粒子径が500nm以下のカーボンブラックと、有機モリブデン 化合物と、を含有することを特徴とする。

このように、上記特定のカーボンブラックと有機モリブデン化合物とを増ちょう剤と共 に潤滑油基油に含有せしめることで、耐フレーキング性、耐焼付き性及び耐摩耗性の全て を高水準でバランスよく達成することができ、また、それらの特性を長期にわたって十分 に維持することができるようになる。従って、本発明の等速ジョイント用グリース組成物 によれば、鉛化合物を使用せずとも、等速ジョイントの高性能化及び長寿命化を有効に実 現することが可能となる。

本発明の等速ジョイント用グリース組成物は、硫黄系極圧剤、リン系極圧剤及び亜鉛系 出証特2005-3030749

2/

極圧剤から選ばれる少なくとも1種を更に含有することが好ましい。これにより、耐フレ ーキング性、耐焼付き性及び耐摩耗性を更に向上させることができるようになる。

また、本発明の等速ジョイント用グリース組成物は、脂肪酸塩と炭酸塩との複合体であ って脂肪酸が炭酸塩により過塩基性化された複合体、並びに有機酸塩から選ばれる少なく とも1種を更に含有することが好ましい。これにより、耐フレーキング性及び耐焼付き性 を更に向上させることができるようになる。

# 【発明の効果】

本発明によれば、鉛化合物を使用せずとも、耐フレーキング性、耐焼付き性及び耐摩耗 |性を高水準でバランスよく達成することができ、且つそれらの特性を長期にわたって十分 に維持することが可能な等速ジョイント用グリース組成物が提供される。

# 【発明を実施するための最良の形態】

# [0012]

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

本発明の等速ジョイント用グリース組成物の潤滑油基油としては、鉱油及び/又は合成 油を挙げることができる。鉱油としては、石油精製業の潤滑油製造プロセスで通常行われ ている方法により得られる鉱油、より具体的には、原油を常圧蒸留および減圧蒸留して得 られた潤滑油留分を溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素 化精製、硫酸洗浄、白土処理などの処理を1つ以上行って精製した鉱油が挙げられる。

また、合成油としては、具体的には、ポリブテン、1-オクテンオリゴマー、1-デセ ンオリゴマー等のポリαーオレフィンまたはこれらの水素化物;ジトリデシルグルタレー ト、ジ2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペー ト、ジ3ーエチルヘキシルセバケート等のジエステル;トリメチロールプロパンカプリレ ート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、ペンタエリスリトール2-エチルヘキサ ノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネートなどのポリオールエステル;アルキルナ フタレン;アルキルベンゼン、ポリオキシアルキレングリコール;ポリフェニルエーテル ;ジアルキルジフェニルエーテル;シリコーン油;またはこれらの混合物が挙げられる。

潤滑油基油の100℃での動粘度は、好ましくは2~40mm²/s、より好ましくは  $3\sim 20\,\mathrm{mm}^2/\mathrm{s}$ である。また、潤滑油基油の粘度指数は、好ましくは $90\,\mathrm{以上}$ 、より 好ましくは100以上である。

また、増ちょう剤としては、金属石けん、複合金属石けん等の石けん系増ちょう剤、ベ ントン、シリカゲル、ウレア系増ちょう剤(ウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物、ウ レタン化合物等)の非石けん系増ちょう剤などのあらゆる増ちょう剤が使用可能である。 耐熱性の点からは、ウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物、ウレタン化合物又はこれら の混合物が好ましい。

石けん系増ちょう剤としては、具体的に例えばナトリウム石けん、カルシウム石けん、 アルミニウム石けん、リチウム石けん等が挙げられる。

また、ウレア系増ちょう剤としては、例えば、ジウレア化合物、トリウレア化合物、テ トラウレア化合物、ポリウレア化合物(ジウレア化合物、トリウレア化合物、テトラウレ ア化合物を除く)等のウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物、ジウレタン化合物等のウ レタン化合物又はこれらの混合物等が挙げられ、中でも、ジウレア化合物、ウレア・ウレ タン化合物、ジウレタン化合物またはこれらの混合物が好ましい。

# [0019]

ウレア系増ちょう剤の好ましい例として、下記一般式(1)で表される化合物が挙げら れる。なお、一般式(1)で表される化合物は、ジウレア化合物、ウレア・ウレタン化合 物及びジウレタン化合物を包含するものである。

[0020]

 $A - C O N H - R^1 - N H C O - B$ 

一般式(1)中、 ${f R}^1$  は2価の有機基を表し、好ましくは2価の炭化水素基を表す。か かる 2 価の炭化水素基としては、具体的には、直鎖又は分枝状のアルキレン基、直鎖又は 分枝状のアルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキルアリーレン基、 アリールアルキレン基等が挙げられる。 $\mathbb{R}^1$  で表される 2 価の有機基の炭素数は、好まし くは6~20、より好ましくは6~15である。

 $\mathbb{R}^1$  で表される 2 価の有機基の好ましい例としては、エチレン基、 2 , 2 ージメチルー 4-メチルヘキシレン基、並びに下記式(2)~(11)で表される基が挙げられ、中で も式(3)、(5)で表される基が好ましい。

[0022]

【化1】

[0023]【化2】

$$\sim$$
 CH<sub>2</sub> (3)

[0024]【化3】

[0025] 【化4】

[0026]

【化5】

$$-H_2C$$

$$(6)$$

【0027】 【化6】

$$CH_3$$
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

【0028】 【化7】

$$H_3C$$
 $CH_2$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

【0029】 【化8】

【0030】 【化9】

【0031】 【化10】

$$CH_2$$
 (11)

また、一般式(1)中、A及びBは同一でも異なっていてもよく、それぞれーNHR $^2$ また、一般式(1)中、A及びBは同一でも異なっていてもよく、それぞれ $^3$   $R^4$  又は $^3$  で表される基を表す。ここで、 $R^2$  、 $R^3$  、 $R^4$  及び  $R^5$  は、 $-NR^3$   $R^4$  又は $-OR^5$  で表される基を表す。ここで、 $R^2$  、 $R^3$  、 $R^4$  及び  $R^5$  は 同一でも異なっていてもよく、それぞれ 1 価の有機基であり、好ましくは炭素数  $6\sim 2$  0 の 1 価の炭化水素基を表す。

 $\mathbf{R}^2$ 、 $\mathbf{R}^3$ 、 $\mathbf{R}^4$ 、 $\mathbf{R}^5$  で表される炭素数 6 ~ 2 0 の 1 価の炭化水素基としては、例え ば、直鎖又は分枝状のアルキル基、直鎖又は分枝状のアルケニル基、シクロアルキル基、 アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が 挙げられる。より具体的には、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル 基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキ ー・ サデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基などの直鎖 又は分枝状のアルキル基;ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デ セニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキ サデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基、エイコセニル基 等の直鎖又は分枝状のアルケニル基;シクロヘキシル基;メチルシクロヘキシル基、ジメ チルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、プロピル シクロヘキシル基、イソプロピルシクロヘキシル基、1ーメチルー3ープロピルシクロヘ キシル基、ブチルシクロヘキシル基、アミルシクロヘキシル基、アミルメチルシクロヘキ シル基、ヘキシルシクロヘキシル基、ヘプチルシクロヘキシル基、オクチルシクロヘキシ ル基、ノニルシクロヘキシル基、デシルシクロヘキシル基、ウンデシルシクロヘキシル基 、ドデシルシクロヘキシル基、トリデシルシクロヘキシル基、テトラデシルシクロヘキシ ル基等のアルキルシクロヘキシル基;フェニル基、ナフチル基等のアリール基;トルイル 基、エチルフェニル基、キシリル基、プロピルフェニル基、クメニル基、メチルナフチル 基;ベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基などのアリールアルキル基等が挙 げられる、これらの中でも、耐熱性及び音響防止性の点から、アルキル基、シクロアルキ ル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基及びアルキルアリール基が好ましい。

一般式(1)で表される化合物の中でも、耐熱性の点から、式中のA及びBが-NHR  $^2$  である化合物、すなわち下記一般式(12)で表される化合物が特に好ましい。ここで、一般式(12)中、 $^1$  は  $^2$  価の有機基、 $^2$  は  $^2$  は  $^3$  価の有機基をそれぞれ表し、上述の  $^2$   $^3$   $^4$   $^4$   $^4$   $^4$   $^4$   $^4$   $^5$   $^5$  と等価である。

【0036】 【化11】

【0037】 増ちょう剤の含有量は、組成物全量基準で、好ましくは2質量%以上、より好ましくは 出証特2005-3030749

5 質量%以上である。増ちょう剤の含有量が2 質量%未満であると、増ちょう剤の添加効 果が不十分となり、グリース組成物を十分にグリース状にすることが困難となる。また、 増ちょう剤の含有量は、組成物全量基準で、好ましくは30質量%以下、より好ましくは 20.質量%以下である。増ちょう剤の含有量が30質量%を超えると、グリース組成物が 過剰に硬くなって十分な潤滑性能を得ることが困難となる。

本発明の等速ジョイント用グリース組成物は、上記の潤滑油基油と増ちょう剤とに加え て、平均粒子径が500 n m以下のカーボンブラックと有機モリブデン化合物とを必須成 分として含有する。

ここで、カーボンブラックとは、原料炭化水素(油、ガスなど)を高温(例えば300 ~1800℃、好ましくは800~1800℃)で数msの瞬時に炭素化することにより 得られる直径  $3\sim5$  0 0 n m程度の黒色の粒子を意味し、グラファイトとは区別されるも のである。例えば、グラファイトの結晶構造が六方晶系の六角板状扁平(あるいは三方晶 系の多形)のものであるのに対し、カーボンブラックは、微晶体が複雑に集まった一種の 無定形炭素である単位粒子からなり、該微晶体は平均直径20~30Åの芳香族平面分子 が数層集まった乱層構造を有している。また、カーボンブラックの単位粒子同士は鎖状に 連携して集合体(ストラクチャー)を形成し、さらに粒子の表面には酸性の官能基などが 存在し得る。なお、カーボンブラックの代わりにグラファイトを用いると、耐フレーキン グ性、耐焼付き性及び耐摩耗性が不十分となる。

-本発明で用いられるカーボンブラックの平均粒子径は、上述の通り、500nm以下で あり、好ましくは100mm以下である。カーボンブラックの平均粒子径が500mmを 超える場合、耐フレーキング性、耐焼付き性および耐摩耗性が不十分となる。また、平均 粒子径の下限値については特に制限はないが、製造容易性、入手性等の点から、通常10 nm以上、好ましくは15nm以上のものが使用される。なお、ここでいう平均粒子径と は、上述したカーボンブラックの単位粒子の平均粒子径(平均直径)であり、電子顕微鏡 により測定される平均値を意味する。

本発明で用いられるカーボンブラックの製造方法は、その平均粒子径が上記の範囲内で あれば特に制限されない。代表的な製造方法としては、ファーネス法、アセチレン法、ラ ンプ法、サーマル法、チャンネル法などが挙げられる。

カーボンブラックの含有量は、組成物全量基準で、好ましくは0.05質量%以上、よ り好ましくは 0. 1質量%以上である。カーボンブラックの含有量が前記下限値未満であ ると、カーボンブラックの添加による耐フレーキング性、耐焼付き性及び耐摩耗性の向上 効果が不十分となる傾向にある。また、カーボンブラックの含有量は、組成物全量基準で 、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下である。カーボンブラック の含有量が前記上限値を超えても、含有量に見合う耐フレーキング性、耐焼付き性及び耐 摩耗性の向上効果が得られない傾向にある。

また、本発明で用いられる有機モリブデン化合物としては、例えば下記一般式(13) で表されるリン酸又はチオリン酸エステルの誘導体、下記一般式(14)で表されるジチ オカルバミン酸エステルの誘導体が挙げられる。

# [0044]

# 【化12】

$$\begin{bmatrix} X \\ R^6 - X - P - X - \end{bmatrix} Mo_b X_c$$

$$\begin{bmatrix} R^6 - X \end{bmatrix} a$$
(13)

[0045]【化13】

$$\begin{bmatrix} R^6 \\ N \\ C - S - \end{bmatrix}_a Mo_b X_c$$
 (14)

上記一般式(13)及び(14)において、 $R^6$ は同一でも異なっていてもよく、それ ぞれ炭素数1以上の炭化水素基を表し、Xは同一でも異なっていてもよく、それぞれ酸素 原子又は硫黄原子を表し、a、b、cはそれぞれ1~6の整数を表す。

一般式(13)及び(14)中の $R^6$ で表される炭化水素基としては、例えば、炭素数  $1 \sim 24$ のアルキル基、炭素数 $5 \sim 7$ のシクロアルキル基、炭素数 $6 \sim 11$ のアルキルシ クロアルキル基、炭素数6~18のアリール基、炭素数7~24のアルキルアリール基及 び炭素数7~12のアリールアルキル基が挙げられる。

上記アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基(全ての分枝 異性体を含む)、ブチル基(全ての分枝異性体を含む)、ペンチル基(全ての分枝異性体 を含む)、ヘキシル基(全ての分枝異性体を含む)、ヘプチル基(全ての分枝異性体を含 む)、オクチル基(全ての分枝異性体を含む)、ノニル基(全ての分枝異性体を含む)、 デシル基(全ての分枝異性体を含む)、ウンデシル基(全ての分枝異性体を含む)、ドデ シル基(全ての分枝異性体を含む)、トリデシル基(全ての分枝異性体を含む)、テトラ デシル基(全ての分枝異性体を含む)、ペンタデシル基(全ての分枝異性体を含む)、ヘ キサデシル基(全ての分枝異性体を含む)、ヘプタデシル基(全ての分枝異性体を含む) 、オクタデシル基(全ての分枝異性体を含む)、ノナデシル基(全ての分枝異性体を含む )、イコシル基(全ての分枝異性体を含む)、ヘンイコシル基(全ての分枝異性体を含む )、ドコシル基(全ての分枝異性体を含む)、トリコシル基(全ての分枝異性体を含む) 、テトラコシル基(全ての分枝異性体を含む)等が挙げられる。

# [0049]

上記シクロアルキル基としては、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、 シクロヘプチル基等が挙げられる。

上記アルキルシクロアルキル基としては、具体的には、メチルシクロペンチル基(全て の置換異性体を含む)、エチルシクロペンチル基(全ての置換異性体を含む)、ジメチル シクロペンチル基(全ての置換異性体を含む)、プロピルシクロペンチル基(全ての分枝 異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルシクロペンチル基(全ての置換異性体を含む )、トリメチルシクロペンチル基(全ての置換異性体を含む)、ブチルシクロペンチル基

(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルシクロペンチル基(全ての分 枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロペンチル基(全ての置換異性体を含む) 、ジメチルエチルシクロペンチル基(全ての置換異性体を含む)、メチルシクロヘキシル 基(全ての置換異性体を含む)、エチルシクロヘキシル基(全ての置換異性体を含む)、 ジメチルシクロヘキシル基(全ての置換異性体を含む)、プロピルシクロヘキシル基(全 ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルシクロヘキシル基(全ての置換異性 体を含む)、トリメチルシクロヘキシル基(全ての置換異性体を含む)、ブチルシクロヘ キシル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルシクロヘキシル基( 全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロヘキシル基(全ての置換異性体 を含む)、ジメチルエチルシクロヘキシル基(全ての置換異性体を含む)、メチルシクロ ヘプチル基(全ての置換異性体を含む)、エチルシクロヘプチル基(全ての置換異性体を 含む)、ジメチルシクロヘプチル基(全ての置換異性体を含む)、プロピルシクロヘプチ ル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルシクロヘプチル基(全ての 置換異性体を含む)、トリメチルシクロヘプチル基(全ての置換異性体を含む)、ブチル シクロヘプチル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルシクロヘプ チル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロヘプチル基(全ての置 換異性体を含む)、ジメチルエチルシクロヘプチル基(全ての置換異性体を含む)等が挙 げられる。

# [0051]

上記アリール基としては、具体的には、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

# [0052]

上記アルキルアリール基としては、具体的には、トリル基(全ての置換異性体を含む) 、キシリル基(全ての置換異性体を含む)、エチルフェニル基(全ての置換異性体を含む )、プロピルフェニル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルフェニ ル基(全ての置換異性体を含む)、トリメチルフェニル基(全ての置換異性体を含む)、 ブチルフェニル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルフェニル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルフェニル基(全ての置換異性体を含 む)、ジメチルエチルフェニル基(全ての置換異性体を含む)、ペンチルフェニル基(全 ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘキシルフェニル基(全ての分枝異性体、置換異 性体を含む)、ヘプチルフェニル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、オクチル フェニル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ノニルフェニル基(全ての分枝異 性体、置換異性体を含む)、デシルフェニル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む) 、ウンデシルフェニル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ドデシルフェニル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、トリデシルフェニル基(全ての分枝異性体、 置換異性体を含む)、テトラデシルフェニル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む) 、ペンタデシルフェニル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘキサデシルフェ ニル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘプタデシルフェニル基(全ての分枝 異性体、置換異性体を含む)、オクタデシルフェニル基(全ての分枝異性体、置換異性体 を含む)等が挙げられる。

### [0053]

上記アリールアルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基(全ての分枝異性体を含む)、フェニルブチル基(全ての分枝異性体を含む)などが挙げられる。

# [0054]

上記一般式(13)、(14)で表される化合物としては、具体的には、モリブデンフォスフェート、モリブデンチオフォスフェート、モリブデンジチオフォスフェート、モリブデンジチオカーバメート等が挙げられる。

### [0055]

上記一般式(13)で表されるリン酸又はチオリン酸エステルの誘導体、及び下記一般式(14)で表されるジチオカルバミン酸エステルの誘導体は、通常リン酸エステル、チ

オリン酸エステル、ジチオカルバミン酸エステルと無機モリブデン化合物(三酸化モリブ デン、モリブデン酸又はその塩など)を、必要に応じ硫黄源と共に、反応させて得られる 化合物である。

なお、モリブデンは種々の価数を取り得るため、通常、上記反応により得られる化合物 は混合物である。この中でも、最も典型的な化合物としては、下記式(15)及び(16 ) で表される化合物が挙げられる。

[0057]【化14】

[0058] 【化15】

$$R^{6}$$
 $R^{6}$ 
 $R^{6}$ 

(式(15)、(16)中の $R^6$ 及びXはそれぞれ式(13)中の $R^6$ 及びX同一の定義 内容を示す。)

本発明においては、有機モリブデン化合物として、上記一般式(13)、(14)で表 される化合物のいずれか一方のみを用いてもよく、また、両者を混合して用いてもよいが 、熱安定性の点からは、一般式(14)で表される化合物を用いることが好ましい

有機モリブデン化合物の含有量は、組成物全量基準で、好ましくは0.1質量%以上、 より好ましくは0.5質量%以上である。有機モリブデン化合物の含有量が0.1質量% に満たない場合はグリースの耐フレーキング性、耐焼付き性および耐摩耗性が十分でなく 、;上限が20質量%、好ましくは10質量%である。また、20質量%を越える場合は 添加量に見合うだけの耐フレーキング性、耐焼付き性および耐摩耗性が得られないため、 それぞれ好ましくない。

本発明の等速ジョイント用グリース組成物は、上記の潤滑油基油と増ちょう剤と平均粒 子径が500nm以下のカーボンブラックと有機モリブデン化合物とからなるものであっ てもよいが、硫黄系極圧剤、リン系極圧剤及び亜鉛系極圧剤から選ばれる少なくとも1種 を更に含有することが好ましい。

硫黄系極圧剤としては、ジハイドロカルビルポリサルファイド、硫化エステル、硫化鉱 油、チアゾール化合物及びチアジアゾール化合物を挙げることができる。

ジハイドロカルビルポリサルファイドは、一般にポリサルファイド又は硫化オレフィン と呼ばれる硫黄系化合物であり、具体的には下記一般式(17)で表される。

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 6 & 3 \end{bmatrix}$$
 $R^7 - S_x - R^8$  (17)

上記一般式 (17) において、 $R^7$  及び $R^8$  は同一でも異なっていてもよく、それぞれ 炭素数3~20の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数 6~20のアルキルアリール基あるいは炭素数6~20のアリールアルキル基を表し、x は2~6、好ましくは2~5の整数を表す。

上記 $R^7$ 及び $R^8$ で表されるアルキル基としては、具体的には、n-プロピル基、イソプロピル基、nーブチル基、イソブチル基、secーブチル基、tertーブチル基、直 鎖又は分枝ペンチル基、直鎖又は分枝ヘキシル基、直鎖又は分枝ヘプチル基、直鎖又は分 枝オクチル基、直鎖又は分枝ノニル基、直鎖又は分枝デシル基、直鎖又は分枝ウンデシル 基、直鎖又は分枝ドデシル基、直鎖又は分枝トリデシル基、直鎖又は分枝テトラデシル基 、直鎖又は分枝ペンタデシル基、直鎖又は分枝ヘキサデシル基、直鎖又は分枝ヘプタデシ ル基、直鎖又は分枝オクタデシル基、直鎖又は分枝ノナデシル基、直鎖又は分枝イコシル 基を挙げることができる。

 $R^7$  及び $R^8$  で表されるアリール基としては、具体的には、フェニル基、ナフチル基な どを挙げることができる。

 $R^7$ 及び $R^8$ で表されるアルキルアリール基としては、具体的には、トリル基(全ての 構造異性体を含む)、エチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝プロ ピルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ブチルフェニル基(全ての構 造異性体を含む)、直鎖又は分枝ペンチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖 又は分枝ヘキシルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ヘプチルフェニ ル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝オクチルフェニル基(全ての構造異性体 を含む)、直鎖又は分枝ノニルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝デ シルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ウンデシルフェニル基(全て の構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ドデシルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、 キシリル基(全ての構造異性体を含む)、エチルメチルフェニル基(全ての構造異性体を 含む)、ジエチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、ジ(直鎖又は分枝)プロピル フェニル基(全ての構造異性体を含む)、ジ (直鎖又は分枝) ブチルフェニル基 (全ての 構造異性体を含む)、メチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、エチルナフチル基 (全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝プロピルナフチル基(全ての構造異性体を含 む)、直鎖又は分枝ブチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、ジメチルナフチル基 (全ての構造異性体を含む)、エチルメチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、ジ エチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、ジ(直鎖又は分枝)プロピルナフチル基 (全ての構造異性体を含む)、ジ(直鎖又は分枝)ブチルナフチル基(全ての構造異性体 を含む)などを挙げることができる。

 $\mathbb{R}^7$  及び  $\mathbb{R}^8$  で表されるアリールアルキル基としては、具体的には、ベンジル基、フェ ニルエチル基(全ての異性体を含む)、フェニルプロピル基(全ての異性体を含む)など を挙げることができる。

 $\mathbb{R}^7$  及び  $\mathbb{R}^8$  は、それぞれプロピレン、1 ーブテン又はイソブチレンから誘導された炭 素数3~18のアルキル基、炭素数6~8のアリール基、炭素数7~8のアルキルアリー ル基、あるいは炭素数7~8のアリールアルキル基であることが好ましい。

具体的には、好ましいアルキル基としては、イソプロピル基、プロピレン2量体から誘 導される分枝状へキシル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン3量体から誘導さ れる分枝状ノニル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン4量体から誘導される分 枝状ドデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン5量体から誘導される分枝状 ペンタデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン6量体から誘導される分枝状 出証特2005-3030749

オクタデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、sec-ブチル基、tert-ブチル基 、1-ブテン2量体から誘導される分枝状オクチル基(全ての分枝状異性体を含む)、イ ソブチレン 2 量体から誘導される分枝状オクチル基(全ての分枝状異性体を含む)、1-ブテン3量体から誘導される分枝状ドデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、イソブチ レン3量体から誘導される分枝状ドデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、1ーブテン 4量体から誘導される分枝状へキサデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、イソブチレ ン4量体から誘導される分枝状ヘキサデシル基(全ての分枝状異性体を含む)などを挙げ ることができる。また、好ましいアリール基としては、フェニル基を挙げることができる 。また、好ましいアルキルアリール基としては、トリル基(全ての構造異性体を含む)、 エチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、キシリル基(全ての構造異性体を含む) などを挙げることができる。また、好ましいアリールアルキル基としては、ベンジル基、 フェネチル基(全ての異性体を含む)などを挙げることができる。

さらに、 $R^7$  及び $R^8$  は、耐フレーキング性、耐焼き付き性により優れることから、そ れぞれ別個に、エチレン又はプロピレンから誘導された炭素数3~18の分枝状アルキル 基であることがより好ましく、エチレン又はプロピレンから誘導された炭素数 $6 \sim 15$ の 分枝状アルキル基であることが特に好ましい。

また、ジハイドロカルビルポリサルファイドとしては、任意の硫黄含有量のものを使用 できるが、耐フレーキング性及び耐焼き付き性の点から、通常、硫黄含有量が $10\sim55$ 質量%、好ましくは20~50質量%のものを用いることが好ましい。

硫化エステルとしては、具体的には例えば、牛脂、豚脂、魚脂、菜種油、大豆油などの 動植物油脂;不飽和脂肪酸(オレイン酸、リノール酸又は上記の動植物油脂から抽出され た脂肪酸類などを含む)と各種アルコールとを反応させて得られる不飽和脂肪酸エステル ;及びこれらの混合物などを任意の方法で硫化することにより得られるものが挙げられる

また、硫化エステルとしては、任意の硫黄含有量のものを使用できるが、耐フレーキン グ性及び耐焼き付き性の点から、通常、硫黄含有量が2~40質量%、好ましくは5~3 5 質量%のものを用いることが好ましい。

硫化鉱油とは、鉱油に単体硫黄を溶解させたものをいう。本発明に用いられる鉱油は特 に制限されないが、具体的には、上記の潤滑油基油の例として挙げた鉱油系潤滑油基油が 挙げられる。また、単体硫黄としては、塊状、粉末状、溶融液体状等いずれの形態のもの を用いてもよいが、粉末状又は溶融液体状のものは、基油への溶解を効率よく行うことが できるので好ましい。なお、溶融液体状の単体硫黄を用いるときは、液体同士を混合する ことになるので溶解作業を非常に短時間で行うことができるという利点を有しているが、 単体硫黄の融点以上で取り扱わねばならず、加熱設備などの特別な装置を必要としたり、 高温雰囲気下での取り扱いとなるため危険を伴うなど取り扱いが必ずしも容易ではない。 これに対して、粉末状の単体硫黄は、安価で取り扱いが容易であり、しかも溶解時間が十 分に短いので特に好ましい。また、硫化鉱油中の硫黄含有量に特に制限はないが、通常硫 化鉱油全量基準で好ましくは  $0.05\sim1.0$ 質量%であり、より好ましくは  $0.1\sim0$ . 5質量%である。

チアゾール化合物としては、下記一般式(18)、(19)で表される化合物が好まし く用いられる。

# [0076]

【化16】

$$\begin{array}{c|c}
C & N \\
C & S_d - R^9
\end{array} (18)$$

【0077】 【化17】

$$R^{11} \longrightarrow S = R^{10}$$
 (19)

(式 (18)、(19) 中、 $R^9$  及び $R^{10}$  はそれぞれ水素原子、炭素数  $1\sim30$  の炭化 (式 (18)、(19) 中、 $R^{11}$  は水素原子又は炭素数  $1\sim4$  のアルキル基を表し、 $R^{11}$  は水素原子又は炭素数  $1\sim4$  のアルキル基を表し、 d 及び e は  $0\sim3$  の整数を表す〕

これらの中でも、上記一般式(19)で表されるベンゾチアゾール化合物が特に好ましい。ここで、上記一般式(19)中の $R^{10}$  は前述の通り水素原子、炭素数 $1\sim30$  の炭化水素基又はアミノ基を表ずものであるが、 $R^{10}$  は水素原子又は炭素数 $1\sim18$  の炭化水素基であることが好ましく、水素原子又は炭素数 $1\sim12$  の炭化水素基であることがよ水素基であることが好ましく、水素原子又は炭素数 $1\sim12$  の炭化水素原子又は炭素数 $1\sim9$  が好ましい。また、上記一般式(19)中の $R^{11}$  は前述の通り水素原子又は炭素数 $1\sim30$  のアルキル基を表すものであるが、 $R^{11}$  は水素原子又は炭素数 $1\sim30$  のアルキル基で4のアルキル基を表すものであるが、 $R^{11}$  は水素原子又は炭素数 $1\sim30$  のアルキル をであることが好ましい。このようなベンゾチアゾール化合物の具体例としては、は $0\sim2$  であることが好ましい。このようなベンゾチアゾール(クキシルジチオ)ベンゾチアゾール、 $1\sim2$  (アジルジチオ)ベンゾチアゾール、 $1\sim2$  (アジエチルジチオカルバミル)ベンゾチアゾールなどが挙げられる。

チアジアゾール化合物としては、下記一般式(20)で表される1, 3, 4-チアジアゾール化合物、下記一般式(21)で表される1, 2, 4-チアジアゾール化合物、並びゾール化合物、下記一般式(21)で表される1, 4, 5-チアジアゾール化合物が好ましく用いられる。

【0080】 【化18】

$$R^{12} \longrightarrow S_f \longrightarrow C \longrightarrow S_g \longrightarrow R^{13}$$
 (20)

[0081]

【化19】

$$R^{14}$$
— $S_h$ — $C$ — $N$ 
 $N$ 
 $C$ — $S_i$ — $R^{15}$ 
(21)

[0082] 【化20】

[上記式 (20) 、 (21) 、 (22) 中、 $R^{12}$  、 $R^{13}$  、 $R^{14}$  、 $R^{15}$  、 $R^{16}$  及  $UR^{1-7}$  は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数  $1\sim 2$  0 の炭化水 素基を表し、c、d、e、f、g及びhは同一でも異なっていてもよく、それぞれ $0\sim8$ 

ここで、上記一般式 (20) ~ (22) 中の $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ の整数を表す] 及び $\mathbf{R}^{1}$  7 は、前述の通りそれぞれ水素原子又は炭素数  $1\sim 2$  0 の炭化水素基を表すもの であるが、 $R^{1\,2}$ 、 $R^{1\,3}$ 、 $R^{1\,4}$ 、 $R^{1\,5}$ 、 $R^{1\,6}$  及び $R^{1\,7}$  はそれぞれ水素原子又は 炭素数 $1\sim18$ の炭化水素であることが好ましく、水素原子又は炭素数 $1\sim12$ の炭化水 素基であることがより好ましい。また、上記一般式  $(7) \sim (9)$  中の c 、 d 、 e 、 f 、 g及びhは前述の通りそれぞれ $0\sim3$ の整数を表すものであるが、c、d、e、f、g及 び h はそれぞれ 0~2の整数であることが好ましい。このようなチアジアゾール化合物の 具体例としては、2,5-ビス(n-ヘキシルジチオ)-1,3,4-チアジアゾール、 2, 5-ビス (n-オクチルジチオ) -1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス (n ラメチルブチルジチオ) -1,3,4-チアジアゾール、3,5-ビス(n-ヘキシルジ チオ) -1, 2, 4-チアジアゾール、3, <math>5-ビス(n-オクチルジチオ)-1, 2, 4- チアジアゾール、3, 5- ビス (n- ノニルジチオ)-1, 2, 4- チアジアゾール 、3,5ービス(1,3,3ーテトラメチルブチルジチオ)-1,2,4ーチアジア ゾール、4, 5ービス  $(n-\Delta + \nu)$ ンチオ) -1, 2, 3ーチアジアゾール、4, 5ー ジチオ) -1, 2, 3-チアジアゾール、4, 5-ビス(1, 1, 3, 3-テトラメチル ブチルジチオ) -1, 2, 3-チアジアゾールなどが挙げられる。

本発明で用いる硫黄系極圧剤としては、耐フレーキング性、耐焼付き性および耐摩耗性 の点から、上記した中でもジハイドロカルビルポリサルファイド、硫化エステルであるこ とがさらにより好ましい。

これらの硫黄系極圧剤を本発明の等速ジョイント用グリース組成物に含有させる場合、 その含有量は特に制限されないが、組成物基準で、好ましくは0.05~20質量%、よ り好ましくは $0.1\sim15$ 質量%、さらに好ましくは $0.5\sim10$ 質量%である。

また、リン系添加剤としては、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エス テルのアミン塩、亜リン酸エステル及びホスフォロチオネートから選ばれる少なくとも1 種であることが好ましい。

上記リン系添加剤のうち、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩及び亜リン酸エステルは、リン酸又は亜リン酸とアルカノール、ポリエーテル型アルコールとのエステルあるいはその誘導体である。

リン酸エステルとしては、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリ ヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリイ ニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリウンデシルホスフェート、トリドデシ ルホスフェート、トリトリデシルホスフェート、トリテトラデシルホスフェート、トリペ ルホスフェート、トリトリデシルホスフェート、トリへプタデシルホスフェー ンタデシルホスフェート、トリヘキサデシルホスフェート、トリフェニルホスフェ ト、トリオクタデシルホスフェート、トリオレイルホスフェート、クレジルジフェニルホ ート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホ スフェート、キシレニルジフェニルホスフェート等;

等;
酸性リン酸エステルのアミン塩としては、前記酸性リン酸エステルのメチルアミン、エテルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチチルアミン、プロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブルアミン、シペンチルアミン、ジネクチルアミン、ジネクチルアミン、シートリアミン、シートリプロピルアミン、トリブチルアミン、トン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリープロピルアミン、トリオクチルアミン等のリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリス・クアミンとの塩等;

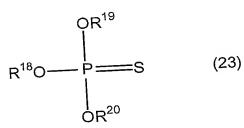
塩素化リン酸エステルとしては、トリス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・クロロエチルホスフェート、トリス・クロロフェニルホスフェート、ポリオキシアルキレン・ビス [ジ (クロロアルキル)] ホスフェート等;

亜リン酸エステルとしては、ジブチルホスファイト、ジペンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、ジヘプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジノニルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、トリブチジオレイルホスファイト、ジフェニルホスファイト、シリルホスファイト、トリヘプチルルホスファイト、トリペンチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスフホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリカンデシルホスファイト、トリクレジルホスファイト等、が挙げられる。またァイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト等、が挙げられる。また、これらの混合物も使用できる。

ホスフォロチオネートは、下記一般式(23)で表される化合物である。

[0090]

【化21】



「式中、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$  及び $R^{20}$  は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数 $1\sim$ 

 $R^{18}$ 、 $R^{19}$  及び $R^{20}$  で示される炭素数 $1\sim24$ の炭化水素基としては、具体的に 24の炭化水素基を示す] は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキルシクロアルキル基、アリー ル基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。

アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基 、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル 基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基 、オクタデシル基等のアルキル基(これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい)が挙 げられる。

シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘ プチル基等の炭素数5~7のシクロアルキル基を挙げることができる。また上記アルキル シクロアルキル基としては、例えば、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル 基、メチルエチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル 基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシ ル基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘプチ ル基、ジエチルシクロヘプチル基等の炭素数6~11のアルキルシクロアルキル基(アル キル基のシクロアルキル基への置換位置も任意である)が挙げられる。

アルケニル基としては、例えば、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニ ル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデ セニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基 、オクタデセニル基等のアルケニル基(これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよく 、また二重結合の位置も任意である)が挙げられる。

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を挙げることが できる。また上記アルキルアリール基としては、例えば、トリル基、キシリル基、エチル フェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフ ェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニ ル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基等の炭素数7~18のアルキルアリー ル基(アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよく、またアリール基への置換位置も任意であ る)が挙げられる。

アリールアルキル基としては、例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピ ル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等の炭素数7~12 のアリールアルキル基 (これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい)が挙げられる。

上記  $R^{1}$  8 、  $R^{1}$  9 及び  $R^{2}$  0 で示される炭素数  $1\sim2$  4 の炭化水素基は、アルキル基 出証特2005-3030749 、アリール基、アルキルアリール基であることが好ましく、炭素数4~18のアルキル基 、炭素数7~24のアルキルアリール基、フェニル基がより好ましい。

一般式(23)で表されるホスフォロチオネートとしては、具体的には、トリブチルホスフォロチオネート、トリペンチルホスフォロチオネート、トリヘキシルホスフォロチオネート、トリーカールホスフォロチオネート、トリカクチルホスフォロチオネート、トリカンデシルホスフォロチオネート、トリウンデシルホスフォロチオネート、トリウンデシルホスフォロチオネート、トリデジルホスフォロチオネート、トリーがデジルホスフォロチオネート、トリーのプタデシルホスフォロチオネート、トリーのプタデシルホスフォロチオネート、トリーのアクタデシルホスフォロチオネート、トリーのアクタデシルホスフォロチオネート、トリーのアクタデシルホスフォロチオネート、トリカレジルホスフォロチオネート、トリオレイルホスフォロチオネート、トリカレジルホスフォロチオネート、トリカレジルボスフォロチオネート、トリス(ロープロピルフェニル)ホスフォロチオネート、トリス(ローブチルフェニル)ホスフォロチオネート、トリス(ローブチルフェニル)ホスフォロチオネート、トリス(ローブチルフェニル)ホスフォロチオネート、トリス(エーブチルフェニル)ホスフォロチオネート、トリス(オーブチルフェニル)ホスフォロチオネート、トリス(オーブチルフェニル)ホスフォロチオネート等、ボ挙げられる。また、これらの混合物も使用できる。

これらのリン系極圧剤を本発明の等速ジョイント用グリース組成物に含有させる場合、 その含有量は特に制限されないが、組成物基準で、好ましくは $0.01\sim15$ 質量%、より好ましくは $0.05\sim10$ 質量%、さらに好ましくは $0.1\sim5$ 質量%である。

また、亜鉛系極圧剤としては、例えば、下記一般式(24)で表されるジチオリン酸亜 鉛化合物、下記一般式(25)で表されるジチオカルバミン酸亜鉛化合物、下記一般式( 26)又は(27)で表されるリン化合物の亜鉛塩等が挙げられる。

# [0101]

【化221

$$R^{21}O$$
 S S  $OR^{23}$  (24)  
 $R^{22}O$  S  $OR^{24}$ 

(式 (24) 中、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$  及び $R^{24}$  は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数 1 以上の炭化水素基を表す。)

[0103]

【化23】

【U 1 U 4 】 (式 (25) 中、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$  及び $R^{28}$  は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数 1 以上の炭化水素基を表す。)

[0105]

【化24】

$$R^{29}$$
  $Y$   $P$   $Y$   $R^{30}$   $Y$   $R^{31}$  (26)

[式(26)中、Yはそれぞれ酸素原子又は硫黄原子を表し、3つのYの少なくとも2つ は酸素原子であり、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$  及び $R^{31}$  は同一でも異なっていてもよく、それぞれ 水素原子又は炭素数1~30の炭化水素基を表す]

[0107] 【化25】

[式 (27) 中、Yはそれぞれ酸素原子又は硫黄原子を表し、4つのYの少なくとも3つ は酸素原子であり、 $R^{3}$  2 、 $R^{3}$  3 及び $R^{3}$  4 は同一でも異なっていてもよく、それぞれ 水素原子又は炭素数1~30の炭化水素基を表す。

上記一般式(24)、(25)中のR $^{2}$ 1  $\sim$ R $^{2}$ 8 で表される炭化水素基としては、例 えば、炭素数  $1\sim2$  4 のアルキル基、炭素数  $5\sim7$  のシクロアルキル基、炭素数  $6\sim1$  1 のアルキルシクロアルキル基、炭素数6~18のアリール基、炭素数7~24のアルキル アリール基及び炭素数7~12のアリールアルキル基が挙げられる。

かかるアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基(全ての分 枝異性体を含む)、ブチル基(全ての分枝異性体を含む)、ペンチル基(全ての分枝異性 体を含む)、ヘキシル基(全ての分枝異性体を含む)、ヘプチル基(全ての分枝異性体を 含む)、オクチル基(全ての分枝異性体を含む)、ノニル基(全ての分枝異性体を含む) 、デシル基(全ての分枝異性体を含む)、ウンデシル基(全ての分枝異性体を含む)、ド デシル基(全ての分枝異性体を含む)、トリデシル基(全ての分枝異性体を含む)、テト ラデシル基(全ての分枝異性体を含む)、ペンタデシル基(全ての分枝異性体を含む)、 ヘキサデシル基(全ての分枝異性体を含む)、ヘプタデシル基(全ての分枝異性体を含む )、オクタデシル基(全ての分枝異性体を含む)、ノナデシル基(全ての分枝異性体を含 む)、イコシル基(全ての分枝異性体を含む)、ヘンイコシル基(全ての分枝異性体を含 む)、ドコシル基(全ての分枝異性体を含む)、トリコシル基(全ての分枝異性体を含む )、テトラコシル基(全ての分枝異性体を含む)等が挙げられる。

また、シクロアルキル基としては、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基 、シクロヘプチル基等を挙げることができる。

また、アルキルシクロアルキル基としては、具体的には、メチルシクロペンチル基(全 ての置換異性体を含む)、エチルシクロペンチル基(全ての置換異性体を含む)、ジメチ ルシクロペンチル基(全ての置換異性体を含む)、プロピルシクロペンチル基(全ての分 枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルシクロペンチル基(全ての置換異性体を含 む)、トリメチルシクロペンチル基(全ての置換異性体を含む)、ブチルシクロペンチル 出証特2005-3030749 基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルシクロペンチル基(全ての 分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロペンチル基(全ての置換異性体を含む )、ジメチルエチルシクロペンチル基(全ての置換異性体を含む)、メチルシクロヘキシ ル基(全ての置換異性体を含む)、エチルシクロヘキシル基(全ての置換異性体を含む) 、ジメチルシクロヘキシル基(全ての置換異性体を含む)、プロピルシクロヘキシル基( 全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルシクロヘキシル基(全ての置換異 性体を含む)、トリメチルシクロヘキシル基(全ての置換異性体を含む)、ブチルシクロ ヘキシル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルシクロヘキシル基 (全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロヘキシル基(全ての置換異性 体を含む)、ジメチルエチルシクロヘキシル基(全ての置換異性体を含む)、メチルシク ロヘプチル基(全ての置換異性体を含む)、エチルシクロヘプチル基(全ての置換異性体 を含む)、ジメチルシクロヘプチル基(全ての置換異性体を含む)、プロピルシクロヘプ チル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルシクロヘプチル基(全て の置換異性体を含む)、トリメチルシクロヘプチル基(全ての置換異性体を含む)、ブチ ルシクロヘプチル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルシクロヘ プチル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロヘプチル基(全ての 置換異性体を含む)、ジメチルエチルシクロヘプチル基(全ての置換異性体を含む)等が 挙げられる。

# [0113]

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。

# [0114]

アルキルアリール基としては、例えば、トリル基(全ての置換異性体を含む)、キシリ ル基(全ての置換異性体を含む)、エチルフェニル基(全ての置換異性体を含む)、プロ ピルフェニル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルフェニル基(全 ての置換異性体を含む)、トリメチルフェニル基(全ての置換異性体を含む)、ブチルフ エニル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルフェニル基(全ての 分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルフェニル基(全ての置換異性体を含む)、ジ メチルエチルフェニル基(全ての置換異性体を含む)、ペンチルフェニル基(全ての分枝 異性体、置換異性体を含む)、ヘキシルフェニル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含 む)、ヘプチルフェニル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、オクチルフェニル 基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ノニルフェニル基(全ての分枝異性体、置 換異性体を含む)、デシルフェニル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ウンデ シルフェニル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ドデシルフェニル基(全ての 分枝異性体、置換異性体を含む)、トリデシルフェニル基(全ての分枝異性体、置換異性 体を含む)、テトラデシルフェニル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ペンタ デシルフェニル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘキサデシルフェニル基( 全ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘプタデシルフェニル基(全ての分枝異性体、 置換異性体を含む)、オクタデシルフェニル基(全ての分枝異性体、置換異性体を含む) 等が挙げられる。

### [0115]

アリールアルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル 基(全ての分枝異性体を含む)、フェニルブチル基(全ての分枝異性体を含む)等が挙げ られる。

### [0116]

また、上記一般式(26)又は(27)で表されるリン化合物の亜鉛塩に関し、式中の R<sup>29</sup> ~ R<sup>34</sup> で表される炭素数 1 ~ 30の炭化水素基としては、具体的には、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。

### [0117]

上記アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチ 出証特2005-3030749 ル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基(これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい)が挙げられる。

上記シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペプチル基等の炭素数5~7のシクロアルキル基を挙げることができる。また上記アルロペプチル基等の炭素数5~7のシクロアルキル基を挙げることができる。また上記アルキルシクロアルキル基としては、例えば、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペキル基、メチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロペンチル基、ジエチルシクロへキシル基、ジメチルシクロペプチル基、ジメチルシクロペプチル基、メチルエチルシクロペキシル基、メチルエチルシクロペプチル基、ジメチルシクロペプチル基(プチル基、ジエチルシクロペプチル基等の炭素数6~11のアルキルシクロアルキル基(アルキル基のシクロアルキル基への置換位置も任意である)が挙げられる。

上記アルケニル基としては、例えば、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、リアセニル基等のアルケニル基(これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもル基、オクタデセニル基等のアルケニル基(これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよく、また二重結合の位置も任意である)が挙げられる。

上記アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を挙げることができる。また上記アルキルアリール基としては、例えば、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基等の炭素数7~18のアルキルアェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基等の炭素数7~18のアルキルアェニル基(アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよく、またアリール基への置換位置も任意である)が挙げられる。

上記アリールアルキル基としては、例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルペキシル基等の炭素数7~12のアリールアルキル基(これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい)が挙げられる。

 $R^{2}$  9  $\sim$   $R^{3}$  4 で表される炭素数 1  $\sim$  3 0 の炭化水素基は、炭素数 1  $\sim$  3 0 のアルキル基又は炭素数 6  $\sim$  2 4 のアリール基であることが好ましく、更に好ましくは炭素数 3  $\sim$  1 8 のアルキル基、更に好ましくは炭素数 4  $\sim$  1 2 のアルキル基である。

 $R^{29}$ 、 $R^{30}$  及び $R^{31}$  は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は上記炭化水素基を表すが、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$  及び $R^{31}$  のうち、 $1\sim3$  個が上記炭化水素基であることが好ましく、2 個が上記炭化水素基であることがより好ましく、2 個が上記炭化水素基であることがさらに好ましい。

また、 $R^{3\,2}$ 、 $R^{3\,3}$ 及び $R^{3\,4}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は上記炭化水素基を表すが、 $R^{3\,2}$ 、 $R^{3\,3}$ 及び $R^{3\,4}$ のうち、 $1\sim3$ 個が上記炭化水素基であることが好ましく、 $1\sim2$  個が上記炭化水素基であることがより好ましく、2 個が上記炭化水素基であることがさらに好ましい。

一般式(26)で表されるリン化合物において、3個のYのうちの少なくとも2つは酸素原子であることが必要であるが、全てのYが酸素原子であることが好ましい。

# [0126]

また、一般式 (27) で表されるリン化合物において、4個のYのうちの少なくとも3 つは酸素原子であることが必要であるが、全てのYが酸素原子であることが好ましい。

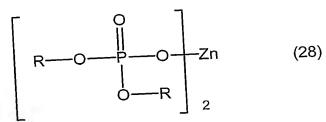
-一般式(26)で表されるリン化合物としては、例えば、亜リン酸、モノチオ亜リン酸 ;上記炭素数  $1 \sim 3~0$  の炭化水素基を 1 つ有する亜リン酸モノエステル、モノチオ亜リン 酸モノエステル;上記炭素数  $1 \sim 3$  0 の炭化水素基を 2 つ有する亜リン酸ジエステル、モ ノチオ亜リン酸ジエステル;上記炭素数1~30の炭化水素基を3つ有する亜リン酸トリ エステル、モノチオ亜リン酸トリエステル;及びこれらの混合物が挙げられる。これらの 中でも、亜リン酸モノエステル、亜リン酸ジエステルが好ましく、亜リン酸ジエステルが より好ましい。

また、一般式(27)で表されるリン化合物としては、例えば、リン酸、モノチオリン 酸;上記炭素数  $1 \sim 3$  0 の炭化水素基を 1 つ有するリン酸モノエステル、モノチオリン酸 モノエステル;上記炭素数  $1 \sim 3$  0 の炭化水素基を 2 つ有するリン酸ジエステル、モノチ オリン酸ジエステル;上記炭素数  $1 \sim 3$  0 の炭化水素基を 3 つ有するリン酸トリエステル 、モノチオリン酸トリエステル;及びこれらの混合物が挙げられる。これらの中でも、リ ン酸モノエステル、リン酸ジエステルが好ましく、リン酸ジエステルがより好ましい。

一般式(26)又は(27)で表されるリン化合物の亜鉛塩は、リン化合物の〇H基あ るいはSH基の数に応じその構造が異なり、従ってその構造については何ら限定されない 。例えば、酸化亜鉛1m01とリン酸ジエステル(〇日基が1つ)2m01を反応させた 場合、下記式(28)で表される構造の化合物が主成分として得られると考えられるが、 ポリマー化した分子も存在していると考えられる(式中のRは炭素数1~30の炭化水素 基を表す)。

# [0130]

# 【化26】



また、例えば、酸化亜鉛1molとリン酸モノエステル (〇日基が2つ) 1molとを 反応させた場合、下記式(29)で表される構造の化合物が主成分として得られると考え られるが、ポリマー化した分子も存在していると考えられる(式中のRは炭素数1~30 の炭化水素基を表す)。

# [0132]

【化27】

$$R \longrightarrow O \longrightarrow Zn$$
 (29)

また、本発明の等速ジョイント用グリース組成物は、脂肪酸塩と炭酸塩との複合体であ って前記脂肪酸が前記炭酸塩により過塩基性化された複合体(以下、「炭酸塩分散過塩基 性脂肪酸塩」という)、並びに有機酸塩から選ばれる少なくとも1種を更に含有すること が好ましい。

# [0134]

炭酸塩分散過塩基性脂肪酸塩は、脂肪酸塩中に炭酸塩を分散させることにより、脂肪酸塩を炭酸塩で過塩基性化したものである。

# [0135]

炭酸塩分散過塩基性脂肪酸塩を構成する脂肪酸塩に関し、脂肪酸としては直鎖状のものでも分岐鎖状のものでも良い。また、脂肪酸は飽和のものでも不飽和のものでも良いが、基油への溶解性の点から、不飽和脂肪酸であることが好ましい。不飽和結合の数についても特に限定は無いが、1つであることが好ましい。さらに、脂肪酸の炭素数は特に制限されないが、炭酸塩の微粒子の分散性の点から、炭素数10~25のものが好ましい。

# [0136]

本発明の炭酸塩分散過塩基性脂肪酸塩で用いられる脂肪酸の好ましいものの具体例としては、オレイン酸(炭素数18、不飽和結合1つ)、エルカ酸(炭素数22、不飽和結合1つ)、リノール酸(炭素数18、不飽和結合2つ)、リノレン酸(炭素数18、不飽和結合3つ)等が挙げられ、これらの中でもオレイン酸がより好ましい。

# [0137]

また、炭酸塩分散過塩基性脂肪酸塩を構成する脂肪酸塩としては、上記した脂肪酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等が挙げられるが、マグネシウム、バリウム、カルシウム等のアルカリ土類金属塩であることが好ましく、カルシウム塩であることがより好ましい。

# [0138]

また、炭酸塩分散過塩基性脂肪酸塩を構成する炭酸塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩が挙げられ、より具体的にはリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩等が挙げられるが、アルカリ土類金属塩であることが好ましく、カルシウム塩であることがより好ましい。

### [0139]

炭酸塩分散過塩基性脂肪酸塩において、炭酸塩は微粒子として存在する。この場合の粒子径について特に制限はないが、より十分な耐フレーキング性能、耐焼き付き性能を付与することができる点から、平均粒子径が50nm以上であることが好ましく、100nm以上であることがより好ましく、300nm以上であることがさらにより好ましく、50nm以上であることがさらにより一層好ましく、1000nm以上であることが特に好ましく、2000nm以上であることが最も好ましい。なお、ここでいう平均粒子径とは、動的光散乱式粒度分布系で測定し、マルカット(Marquadt)法で算出した平均粒子径を意味する。

### [0140]

本発明の炭酸塩分散過塩基性脂肪酸塩において、脂肪酸塩と炭酸塩との混合比は特に制限されないが、耐フレーキング性及び耐焼付き性を更に向上させる点から、脂肪酸塩100重量部に対して、炭酸塩が好ましくは10重量部以上、より好ましくは20重量部以上、更に好ましくは30重量部以上、一層好ましくは40重量部以上、特に好ましくは50重量部以上である。また、潤滑油基油への溶解性の点から、脂肪酸塩100重量部に対して、炭酸塩が好ましくは1000重量部以下、より好ましくは500重量部以下、更に好ましくは400重量部以下、一層好ましくは300重量部以下、特に好ましくは200重量部以下である。

### [0141]

炭酸塩分散過塩基性脂肪酸塩の製造方法は任意であるが、具体的には例えば、上記した脂肪酸塩をキャリアオイルに溶解させ、アルカリ金属の塩基、アルカリ土類金属の塩基等を存在させた系に、炭酸ガスを吹き込むことによって製造できる。ここでいう、キャリアオイルとしては、本発明の等速ジョイント用グリース組成物の潤滑油基油として挙げたものなどが使用できる。また、アルカリ金属、アルカリ土類金属の塩基としては、水酸化物、酸化物等が挙げられ、より具体的には水酸化カルシウム、酸化カルシウム、酸化マグネ

シウム、酸化バリウム等が挙げられる。

# [0142]

なお、本発明における炭酸塩分散過塩基性脂肪酸塩は、通常上記キャリアオイルに溶解させた状態で得られるが、潤滑油基油への溶解性の点から、上記脂肪酸塩と炭酸塩との合計量100重量部に対して、キャリアオイルは、好ましくは10重量部以上、より好ましくは15重量部以上、更に好ましくは20重量部以上、特に好ましくは25重量部以上である。また、上記脂肪酸塩と炭酸塩との合計量100重量部に対して、キャリアオイルは、好ましくは1000重量部以下、より好ましくは700重量部以下、更に好ましくは500重量部以下、特に好ましくは400重量部以下である。

# [0143]

また、炭酸塩分散過塩基性脂肪酸塩の製造工程においては、炭酸塩微粒子の生成を促進させるために、メタノール類を反応系中に添加しても良い。

# [0144]

さらに、本発明の炭酸塩分散過塩基性脂肪酸塩としては、脂肪酸塩とスルホン酸塩など の他の有機酸塩との混合物を過塩基性化したものを用いても良い。

# [0145]

本発明における炭酸塩分散過塩基性脂肪酸塩の含有量は、組成物全量を基準として、好ましくは0.05質量%、より好ましくは0.1質量%である。炭酸塩分散過塩基性脂肪酸塩の含有量が0.05質量%に満たない場合には、炭酸塩分散過塩基性脂肪酸塩の添加による耐フレーキング性及び耐焼付き性の向上効果が不十分となる傾向にある。また、炭酸塩分散過塩基性脂肪酸塩の含有量は、組成物全量を基準として、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5.0質量%である。炭酸塩分散過塩基性脂肪酸塩の含有量が10質量%を超えると、添加量に見合うだけの耐フレーキング性及び耐焼き付き性の向上効果が得られない傾向にある。なお、ここでいう炭酸塩分散過塩基性脂肪酸塩の含有量とは、上記キャリアオイル等を除いた脂肪酸塩の含有量と炭酸塩の含有量との合計量である。

# [0146]

また、本発明の炭酸塩分散過塩基性脂肪酸塩の塩基価については特に制限はないが、より耐フレーキング性、耐焼き付き性に優れることから、キャリアオイルに溶解した状態で、通常  $50\,\mathrm{mg\,KO\,H/g\,UL}$ 、好ましくは  $100\,\mathrm{mg\,KO\,H/g\,UL}$ 、より好ましくは  $150\,\mathrm{mg\,KO\,H/g\,UL}$ 、さらにより好ましくは  $200\,\mathrm{mg\,KO\,H/g\,UL}$ 、最も好ましくは  $250\,\mathrm{mg\,KO\,H/g\,UL}$ である。上限値については特に制限はないが、一般には  $600\,\mathrm{mg\,KO\,H/g\,UL}$ である。なお、ここでいう塩基価とは、JISK 2501「石油製品及び潤滑油ー中和試験方法」の 6 . に準拠した塩酸法により測定される塩基価  $(\mathrm{mg\,KO\,H/g})$  をいう。

### [0147]

また、有機酸塩としては、スルフォネート、フェネート、サリシレート、並びにこれらの混合物が好ましく用いられる。これらの有機酸塩の陽性成分としては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属;マグネシウム、カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属;アンモニア、炭素数1~3のアルキル基を有するアルキルアミン(モノメチルアミン、リリスチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、ジメタノールアミン、トリメタノールアミン、ジメタノールアミン、トリメタノールアミン、トリエタノールアミン、トリオタノールアミン、トリアロパノールアミン、トリアロパノールアミン、トリアロパノールアミン、トリアロパノールアミン、カリエタノールアミン、オリアロパノールアミン、が挙げられる。これらの中でもアルカリ金属又はアルカリ土類金属が好ましく、カルシウムが特に好ましい。有機酸塩の陽性成分がアルカリ金属又はアルカリ土類金属であると、より高い潤滑性が得られる傾向にある。

### [0148]

有機酸塩の塩基価は、好ましくは  $50\sim500$  m g K O H / g であり、より好ましくは  $100\sim450$  m g K O H / g である。有機酸塩の塩基価が 100 m g K O H / g 未満の

場合は有機酸塩の添加による潤滑性向上効果が不十分となる傾向にあり、他方、塩基価が 500mg KOH/gを超える有機酸塩は、通常、製造が非常に難しく入手が困難である ため、それぞれ好ましくない。なお、ここでいう塩基価とは、JIS K 2501「石油製品及び潤滑油ー中和価試験方法」の7.に準拠して測定される過塩素酸法による塩基価 [mg KOH/g] をいう。

# [0149]

また、有機酸塩の含有量は、組成物全量基準で、好ましくは 0. 1~30質量%であり、より好ましくは 0. 5~25質量%であり、さらに好ましくは 1~20質量%である。有機酸塩の含有量が前記下限値未満の場合、有機酸塩の添加による耐フレーキング性及び耐焼き付き性の向上効果が不十分となる傾向にあり、他方、前記上限値を超えるとグリース組成物の安定性が低下して析出物が生じやすくなる傾向にある。

# [0150]

スルフォネートは、任意の方法によって製造されたものが使用可能である。例えば、分 子量100~1500、好ましくは200~700のアルキル芳香族化合物をスルフォン 化することによって得られるアルキル芳香族スルフォン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土 類金属塩、アミン塩及びこれらの混合物などが使用できる。ここでいうアルキル芳香族ス ルフォン酸としては、一般に鉱油の潤滑油留分のアルキル芳香族化合物をスルフォン化し たものや、ホワイトオイル製造時に副生する、いわゆるマホガニー酸などの石油スルフォ ン酸や、洗剤の原料となるアルキルベンゼン製造プラントから副生したり、ポリオレフィ ンをベンゼンにアルキル化することにより得られる直鎖状又は分枝状のアルキル基を有す るアルキルベンゼンをスルフォン化したもの、あるいはジノニルナフタレンなどのアルキ ルナフタレンをスルフォン化したものなどの合成スルフォン酸などが挙げられる。また、 上記のアルキル芳香族スルフォン酸と、アルカリ金属の塩基(アルカリ金属の酸化物や水 酸化物など)、アルカリ土類金属の塩基(アルカリ土類金属の酸化物や水酸化物など)又 は上述したアミン(アンモニア、アルキルアミンやアルカノールアミンなど)とを反応さ せて得られるいわゆる中性(正塩)スルフォネート;中性(正塩)スルフォネートと、過 剰のアルカリ金属の塩基、アルカリ土類金属の塩基又はアミンを水の存在下で加熱するこ とにより得られるいわゆる塩基性スルフォネート;炭酸ガスの存在下で中性(正塩)スル フォネートをアルカリ金属の塩基、アルカリ土類金属の塩基又はアミンと反応させること により得られるいわゆる炭酸塩過塩基性(超塩基性)スルフォネート;中性(正塩)スル フォネートをアルカリ金属の塩基、アルカリ土類金属の塩基又はアミンならびにホウ酸又 は無水ホウ酸などのホウ酸化合物と反応させたり、又は炭酸塩過塩基性(超塩基性)スル フォネートとホウ酸又は無水ホウ酸などのホウ酸化合物を反応させることによって製造さ れるいわゆるホウ酸塩過塩基性(超塩基性)スルフォネート;及びこれらの混合物などが 挙げられる。

### [0151]

また、フェネートとしては、具体的には、元素硫黄の存在下又は不存在下で、炭素数  $4 \sim 20$ のアルキル基を  $1 \sim 20$  個有するアルキルフェノールと、アルカリ金属の塩基(アルカリ金属の酸化物や水酸化物など)、アルカリ土類金属の塩基(アルカリ土類金属の酸化物や水酸化物など)、アルカリ土類金属の塩基(アルカリ土類金属の酸化物や水酸化物など)又は上述したアミン(アンモニア、アルキルアミンやアルカノールアミンなど)とを反応させることにより得られる中性フェネート;中性フェネートと過剰のアルカリ金属の塩基、アルカリ土類金属の塩基又はアミンを水の存在下で加熱することにより得られる、いわゆる塩基性フェネート;炭酸ガスの存在下で中性フェネートをアルカリ金属の塩基、アルカリ土類金属の塩基又はアミンと反応させることにより得られる、いわゆる炭酸塩過塩基性(超塩基性)フェネートをアルカリ金属の塩基、アルカリ土類金属の塩基又はアミンならびにホウ酸又は無水ホウ酸などのホウ酸化合物を反応させることによって製造される、いわゆるホウ酸塩過塩基性(超塩基性)フェネート;及びこれらの混合物などが挙げられる。

# [0152]

さらに、サリシレートとしては、具体的には、元素硫黄の存在下又は不存在下で、炭素 数4~20のアルキル基を1~2個有するアルキルサリチル酸と、アルカリ金属の塩基( アルカリ金属の酸化物や水酸化物など)、アルカリ土類金属の塩基(アルカリ土類金属の 酸化物や水酸化物など)又は上述したアミン(アンモニア、アルキルアミンやアルカノー ルアミンなど)とを反応させることにより得られる中性サリシレート;中性サリシレート と、過剰のアルカリ金属の塩基、アルカリ土類金属の塩基又はアミンを水の存在下で加熱 することにより得られるいわゆる塩基性サリシレート;炭酸ガスの存在下で中性サリシレ ートをアルカリ金属の塩基、アルカリ土類金属の塩基又はアミンと反応させることにより 得られるいわゆる炭酸塩過塩基性(超塩基性)サリシレート;中性サリシレートをアルカ リ金属の塩基、アルカリ土類金属の塩基又はアミンならびにホウ酸又は無水ホウ酸などの ホウ酸化合物と反応させたり、又は炭酸塩過塩基性(超塩基性)金属サリシレートとホウ 酸又は無水ホウ酸などのホウ酸化合物を反応させることによって製造されるいわゆるホウ 酸塩過塩基性(超塩基性)サリシレート;及びこれらの混合物などが挙げられる。

本発明の等速ジョイント用グリース組成物の混和ちょう度は、好ましくは220以上、 より好ましくは265以上である。混和ちょう度が220に満たない場合は、グリースと して過剰に硬くなり、本発明による効果が十分に発揮されない傾向にある。また、当該混 和ちょう度は、好ましくは430以下、より好ましくは400以下である。混和ちょう度 が430を超えると、グリースが過剰に軟らかくなり、等速ジョイントへのグリース組成 物の封入が困難となる傾向にある。なお、ここでいう混和ちょう度とは、JIS 20「グリース」の5.3「ちょう度試験方法」により測定される60回往復混和した直 後のちょう度をいう。

本発明の等速ジョイント用グリース組成物は、その性質を損ねることがない限り、さら に性能を向上させるために必要に応じて固体潤滑剤、酸化防止剤、油性剤、さび止め剤、 粘度指数向上剤などを含有させることができる。

固体潤滑剤としては具体的には例えば、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、ポリテトラフロロエ チレン、二硫化モリブデン、硫化アンチモン、アルカリ(土類)金属ほう酸塩などが挙げ られる。

酸化防止剤としては具体的には、2、6-ジーt-ブチルフェノール、2、6-ジーt ーブチルーpークレゾールなどのフエノール系化合物;ジアルキルジフェニルアミン、フ ェニルー  $\alpha$  ーナフチルアミン、p ーアルキルフェニルー  $\alpha$  ーナフチルアミンなどのアミン 系化合物;硫黄系化合物;フェノチアジン系化合物などが挙げられる。

油性剤としては具体的には、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、パルミチルアミン、 ステアリルアミン、オレイルアミンなどのアミン類;ラウリルアルコール、ミリスチルア ルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコールなどの高 級アルコール類;ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸 などの高級脂肪酸類;ラウリン酸メチル、ミリスチン酸メチル、パルミチン酸メチル、ス テアリン酸メチル、オレイン酸メチルなどの脂肪酸エステル類;ラウリルアミド、ミリス チルアミド、パルミチルアミド、ステアリルアミド、オレイルアミドなどのアミド類;油 脂などが挙げられる。

さび止め剤としては具体的には、金属石けん類;ソルビタン脂肪酸エステルなどの多価 アルコール部分エステル類;アミン類;リン酸;リン酸塩などが挙げられる。

粘度指数向上剤としては具体的には、ポリメタクリレート、ポリイソブチレン、ポリス チレンなどが挙げられる。

# [0160]

本発明の等速ジョイント用グリース組成物を調製するには、例えば潤滑油基油に、増ちょう剤、平均粒子径が500nm以下のカーボンブラック、有機モリブデン化合物、並びに必要に応じてその他の添加剤を混合して撹拌し、ロールミル等を通すことにより得ることができる。また、潤滑油基油に予め増ちょう剤の原料成分を添加して溶融し、撹拌混合することにより、潤滑油基油中で増ちょう剤を調製した後に、平均粒子径が500nm以下のカーボンブラック及び有機モリブデン化合物、並びに必要に応じてその他の添加剤を混合撹拌し、ロールミル等を通すことにより製造することもできる。

# [0161]

上記構成を有する本発明の等速ジョイント用グリース組成物は、耐フレーキング性、耐焼付き性、耐摩耗性及び低摩擦性に優れるものであり、等速ジョイントの高性能化及び長寿命化を高水準で達成可能とするものである。本発明の等速ジョイント用グリース組成物が適用される等速ジョイントは特に制限されないが、例えば、バーフィールドジョイント、ゼッパジョイント、アンダーカットフリージョイント等の固定型等速ジョイント及びダブルオフセットジョイント、トリポードジョイント、クロスグルーブジョイント等のスライド型等速ジョイント等が挙げられる。

# 【実施例】

# [0162]

以下、実施例及び比較例に基づき本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実 施例に何ら限定されるものではない。

# [0163]

[実施例1~7、比較例1~4]

実施例  $1\sim 6$  及び比較例  $1\sim 4$  においては、潤滑油基油として 4 0  $\mathbb C$  での動粘度が 1 2 6 mm²/sの溶剤精製パラフィン系鉱油を用い、ジフェニルメタン 4 , 4 ' - ジイソシアネートを当該基油に加熱溶解させ、これに表  $1\sim 3$  に示す各種アミン及びアルコールを同基油に加熱溶解させたものを加えた。次いで、生成したゲル状物質に表 1 に示す各種添加剤を加え、攪拌した後にロールミルに通してグリース組成物を得た。

# [0164]

また、実施例7では、増ちょう剤として、ジイソシアネート、アルコール及びアミンの 代わりに12ーヒドロキシステアリン酸リチウムを潤滑油基油に加えた。次いで、表2に 示す各種添加剤を加え、攪拌した後にロールミルに通してグリース組成物を得た。

# [0165]

なお、表  $1 \sim 3$  中、ジヒドロカルビルポリサルファイトは硫化ポリイソブチレン(硫黄 含有割合 4 5 質量%)を、硫化油脂は硫化ラード(硫黄含有割合 3 0 質量%)を、酸化防止剤はアミン系酸化防止剤(フェニル $-\alpha$ -ナフチルアミン)を、それぞれ意味する。

### [0166]

### 「台状耐久試験]

実施例1~7及び比較例1~3のグリース組成物に対して以下の台上耐久試験を行った

# [0167]

自動車の走行パターンを考慮し、回転数、トルク、作動角を変化させたモードを1サイクルとする条件で、市販の#82サイズのバーフィールド型ジョイントを用い、ジョイントが焼付くか各部位にフレーキングが発生するまでのサイクル数を評価した。得られた結果を表1~3に示す。

# [0168]

【表 1】			実施例				
		1 1	2	3	4		
		78.0	86.0	86.5	84.0		
潤滑油基油[質量%] 増ちょう剤[質量%]		16.0	8.0	8.0	8.0		
		1	5	5	5		
増ちょう剤	ジプェニルメタン 4.4′ージ・イソシアネート	2	8	8	8		
原料	シクロヘキシルアミン		2	2	2		
(モル比)	オクタテ゛シルアルコール	2.0	1.0		1.0		
カーホ゛ンフ゛	   ラック(粒子径:40nm) [質量%]   ラック(粒子径:40nm) [質量%]		_	1.0			
1 1, 1, 7	- wh( 粒 字径:100nm) L <u>具 里 / 0 - 1</u>	2.0	1.0	2.0	2.0		
T117*	ニ゙ンジチオカーバメートし貝 望 タロュ	-	3.0	_	<u> </u>		
モリフ゛	テンジ・チオフォスフェート[質量%]	1.0	-	1.0	1.0		
ン、と、「ロカルヒ、ルホ。リサルファイト し負 里 ク0」			-	_			
硫化油脂[質量%]		-	-	0.5			
TCP[質量%]		<del></del>	_		3.0		
亜鉛ジチオフォスフェート[質量%]			-				
過塩基性カルシウムスルフォネート[質量%]			_				
	グラファイト[質量%]	1.0	1.0	1.0	1.0		
	酸化防止剂 4)[質量%]	280	330	320	330		
	混和ちょう度	450	400	500	500		
	台上耐久試験[サイクル]						

【0169】 【表2】

【表2】		実施例		
		5	6	7
	= 0.1	85.5	87.0	84.5
17	潤滑油基油[質量%]		7.0	10.0
	増ちょう剤[質量%]		5	12-ヒト・ロキシ
増ちょう剤	近 ちょうれてス ニージャイソシアネート シブフェニルメタン 4.4′ージャイソシアネート	8	8	ステアリン酸
原料	シクロヘキシルアミン	2	2	リチウム塩
(モル比)	オクタテ゛シルアルコール	1.0	1.0	
カーホ゛ンフ゛	ラック(粒子径:40nm) [質量%]	-	-	1.0
カーホ゛ンフ゛゠	ラック(粒子径:100nm) [質量%]	1.0	2.0	2.0
モリフ゛	デンジ・チオカーハ・メート[質量%]	3.0	_	
モリフ゛	テンジ・チオフォスフェート[質量%]	-	1.0	1.0
ジビトロ	カルヒ゛ルホ゜リサルファイト゛[質量%]	2.0		
├──────		-	_	0.5
h!	Jクレシ゛ルホスフェート[質量%]			
亜	鉛ジチオフォスフェート[質量%]		1.0	
過塩基	生力ルシウムスルフォネート[質量%]	-		
	グラファイト[質量%]	1.0	1.0	1.0
	酸化防止剤 4)[質量%]	370	350	
	混和ちょう度	450	600	300
	台上耐久試験[サイクル]			

		比較例				
	ŀ	1	2	3	4	
		80.0	90.0	89.5	84. 0	
潤滑油基油[質量%] 増ちょう剤[質量%]		16.0	8.0	8.0	8.0	
		1	5	5	5	
増ちょう剤	シ フェニルメタン 4,4′ーシ イソシアネート	2	8	8	8	
原料	シクロヘキシルアミン		2	2	2	
(モル比)	オクタテ゛シルアルコール		1.0			
カーホ゛ンフ゛ラ゛	ック(粒子径:40nm) [質量%]	-	_			
カーホ゛ンフ゛ラッ	ク(粒子径:100nm) [質量%]	2.0	_	-	2.0	
モリフ゛テ゛	ンジチオカーバメート[質量%]	-	-			
モリフ・テ・ンシ・チオフォスフェート[質量%]		1.0	<del>  -</del>	1.0	1.0	
ジヒドロカルビルポリサルファイド[質量%]		<del>  -</del>				
硫化油脂[質量%]			1	0.5		
トリクレシ゛ルホスフェート[質量%]		+	<del>                                     </del>		3.0	
亜鉛ジチオフォスフェート[質量%]			<del>  -</del>		-	
過塩基性カルシウムスルフォネート[質量%]				-	1.0	
グラファ	/h(粒子径:3μm)[質量%]	1.0	1.0	1.0	1.0	
西	发化防止剤 <sup>4)</sup> [質量%]	285	320	330	300	
	混和ちょう度 上耐久試験[サイクル]	60	20	60	100	

# 【書類名】要約書

【要約】 【課題】 鉛化合物を使用せずとも、耐フレーキング性、耐焼付き性及び耐摩耗性を高水 準でバランスよく達成することができ、且つそれらの特性を長期にわたって十分に維持す さことが可能な等速ジョイント用グリース組成物を提供すること。

【解決手段】 潤滑油基油と、増ちょう剤と、平均粒子径が500nm以下のカーボンブラックと、有機モリブデン化合物と、を含有することを特徴とする等速ジョイント用グリース組成物。

【選択図】 なし

特願2004-052202

出願人履歴情報

識別番号

[000004444]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 氏 名 2002年 6月28日 名称変更

東京都港区西新橋1丁目3番12号

新日本石油株式会社